

Über Polyketone der Cyclopentanreihe

(Auszug)

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES

vorgelegt von

HORST ZECH

aus Schweighofen/Pfalz

Als Dissertation genehmigt
von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität
Erlangen



Tag der mündlichen Prüfung: 18. Februar 1959

Dekan: Universitäts-Professor Dr. R. Fleischmann

Berichterstatter: Universitäts-Professor Dr. G. Hesse

Berichterstatter: Universitäts-Professor Dr. O. Dann

Über Polyketone der Cyclopentanreihe

=====

Cyclopentantrion-(1,2,4) wurde durch Esterkondensation aus Oxalsäurediäthylester und Acetondicarbonsäureester dargestellt. Ferner wurde versucht, zum Cyclopentantrion-(1,2,3) zu gelangen. Eine Nachweisreaktion für Reduktone in fester Phase und zum Entwickeln von Papierchromatogrammen wurde ausgearbeitet.

I. Schon von Claisen¹⁾ wurden Derivate des Cyclopentantrions-(1,2,4) durch Esterkondensation dargestellt, so z.B. das Dimethyl-(3,5)-cyclopentantrion(1,2,4) und das Diphenyl-(3,5)-cyclopentantrion(1,2,4). Das Monomethylderivat wurde von Diels²⁾, das Monophenylderivat durch Wislicenus³⁾ dargestellt.

Durch Kondensation von Oxalester mit Aceton konnte Claisen⁴⁾ das freie Trion nicht erhalten. Rimini⁵⁾ stellte durch Claisenkondensation von Oxalester mit Acetondicarbonester mit Na-Alkoholat den Cyclopentantriondicarbonester dar. Nähere Angaben über Ausbeuten und Eigenschaften der Substanz fehlen. Versuche zur Reproduktion der Angaben von Rimini schlugen fehl, da immer nur ein Öl erhalten werden konnte. (vgl. auch Diplomarbeit H. Moell, Freiburg).

Das freie Cyclopentantrion-(1,2,4) konnte 1953 gleichzeitig von G. Hesse und H. Moell⁶⁾ und von Boothe, Wilkinson, Kushner und Williams⁷⁾ erstmals isoliert werden.

Wir versuchten, den von Rimini vorgezeichneten Weg zu verbessern und so zum Cyclopentantrion zu gelangen. Durch Variation der Versuchsbedingungen konnten wir das Kaliumsalz vom Cyclopentantrion-(1,2,4)-dicarbonsäureäthylester(3,5) fast quantitativ erhalten. Wir kondensierten Oxalsäurediäthylester und Acetondicarbonsäurediäthylester mit K-Alkoholat in abs. Äther. Es ist hier auf absolut trockenes Lösungsmittel zu achten, da schon Spuren von Feuchtigkeit die Ausbeute an dem gewünschten Kaliumsalz stark herabsetzen, wenn nicht sogar die Reaktion in andere Bahnen lenken. Das erhaltene gelbe Salz ist in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. In Wasser löst es sich leicht. Reinigung durch Umfällen aus Wasser. Nach den erhaltenen Analysenwerten handelt es sich um ein Dienolat. Die Substanz ist sehr zersetzlich und muß sofort weiterverarbeitet werden.

Zersetzt man das Enolat unter Äther mit der berechneten Menge

in Äther gelöster Phosphorsäure, so kann man in guter Ausbeute (70%) Cyclopentantrion(1,2,4)-dicarbonsäurediäthylester erhalten, (farblose Nadelchen, Fp. 158-160° (Z)).

Säuert man unter den gleichen Bedingungen mit konz. Schwefelsäure an, so erhält man in 74%-iger Ausbeute Cyclopentantrion (1,2,4)-carbonsäureäthylester (farblose Nadeln, Fp. 148-149° (Z)).

Zum freien Trion gelangt man, indem man in einem Flüssigkeits-extraktor das Kaliumsalz in Wasser suspendiert und unter gleichzeitiger Extraktion mit Essigester verd. H_2SO_4 zutropfen lässt. Nach Abdestillieren des Essigesters erhält man das Trion als weisse Substanz vom Schmelzpunkt 171-172° (Z) (Ausbeute 85-90%).

Sowohl das freie Trion, wie auch seine beiden Carbonsäureester geben weinrote $FeCl_3$ -Reaktion. Sie sind sublimierbar und lassen sich sehr gut aus Essigester umkristallisieren.

Der Cyclopentantriondicarbonester liegt nach den Ergebnissen der alkalimetrischen Titration in der Dienolform vor, während der Monocarbonsäureester und das freie Trion als Monoenol vorliegen.

Versuche, mit den genannten Substanzen Metallkomplexe darzustellen, scheiterten.

Die UV-Absorptionsspektren der 3 Substanzen zeigen ein gemeinsames Maximum bei 311 $m\mu$. Das freie Trion besitzt ein weiteres Maximum bei 222 $m\mu$. Die beiden Ester besitzen ein für α - β -ungesättigte Ketone charakteristisches Maximum bei 240 $m\mu$. Sie unterscheiden sich nur in ihren ϵ -Werten.

Die katalytische Hydrierung des Cyclopentantrions-(1,2,4) in Alkohol mit $Pd/BaSO_4$ oder $Pd/CaCO_3$ als Katalysatoren scheiterte. Mit PtO_2 in Wasser wurden 2 Mol Wasserstoff aufgenommen und das gebildete Cyclopentandiol-on als 2,4 Dinitrophenylhydrazon (Fp. 158°) isoliert. Offenbar sind die beiden benachbarten Carbonyl-Gruppen reduziert worden, sonst hätte ein Osazon erhalten werden müssen.

Die Oxydation von Cyclopentantrion-(1,2,4) mit Bleitetraacetat schlug fehl, da beim Zerlegen des gebildeten Bleisalzes immer Verharzung eintrat.

Papierchromatographische Untersuchungen in Butanol:Eisessig:Wasser (4:1:5) ergaben für das freie Trion einen R_f -Wert von 0,66, für den Monoester 0,33 und für den Diester 0,36.

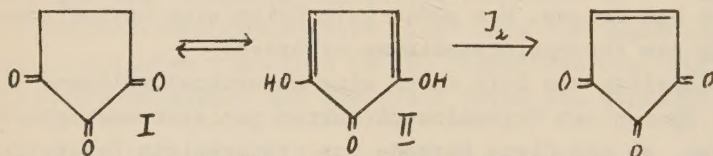
II. Zur Darstellung von Cyclopentantrion-(1,2,3) oxydiert man am besten Reduktinsäure. Reichstein und Oppenauer⁸⁾ oxydierten mit Jod und erhielten nach Einengen der Reaktionslösung ein Öl, das nicht kristallisierte. Wir reproduzierten die Versuche dieser Autoren und untersuchten das Reaktionsprodukt papierchromatographisch. Lösungsmittel Butanol:Eisessig:Wasser (4:1:5). Als Vergleich diente Reduktinsäure. Erhaltene R_f -Werte: Trion 0,48 ; Reduktinsäure 0,62. Die Oxydation versuchten wir dann analog den Angaben von I.R. Holker⁹⁾ mit SeO_2 . Hierbei bereitete die Abtrennung des bei der Oxydation der Reduktinsäure gebildeten Selens große Schwierigkeiten. Zudem erwies sich das SeO_2 als ein zu starkes Oxydationsmittel. Das UV-Absorptionsspektrum (Reduktinsäure λ_{max} 267 m μ , Oxydationsprodukt λ_{max} 218 m μ) spricht ebenso wie die Analyse gegen das Vorliegen des Trions. Man müßte beim Trion eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums erwarten.

Beim Durchleiten von Luft durch eine Reduktinsäurelösung ließen sich nur Spuren des Oxydationsproduktes papierchromatographisch nachweisen, so daß diese Methode zur präparativen Darstellung des Cyclopentantrions-(1,2,3) ausscheiden mußte.

Die Oxydation durch Erhitzen von Reduktinsäure in Nitrobenzol führte ebenfalls zu keinem Ergebnis.

Zur präparativen Darstellung von Dehydroascorbinsäure benutzt man als Dehydrierungsmittel Jod oder p-Benzochinon¹⁰⁾. Wir konnten damit auch die Oxydation von Reduktinsäure zum Cyclopentantrion erreichen. Schüttelt man ein Mol Reduktinsäure und ein Mol Chinon in Wasser 10 - 15 Minuten, so bildet sich quantitativ Hydrochinon und Cyclopentantrion-(1,2,3). Das Hydrochinon läßt sich mit Äther ausschütteln, während das Trion in Äther vollkommen unlöslich ist und in der wässrigen Phase verbleibt. Die wässrige Lösung wird unter Schutzgas auf 1-2 ml eingengt und dann einer Gefriertrocknung unterworfen. Hierbei hinterbleibt eine schwach gelb gefärbte Substanz, die unter Luftabschluß im Exsiccator tagelang haltbar ist. Sofort bei Luftzutritt erfolgt Braunfärbung und Umwandlung in ein braunes Öl, das sehr schnell verharzt. Eine Reinigung der Substanz war nicht möglich. Die Analyse spricht für das Vorliegen des Monohydrates. Dies dürfte auch dadurch bestätigt werden, daß bei der spektralphotometrischen Untersuchung keinerlei Absorption feststellbar ist.

Das Phenylhydrazon des Cyclopentantrions-(1,2,3) erwies sich mit dem direkt aus Reduktinsäure erhaltenen identisch. Die Titration des Cyclopentantrions mit Jod bei p_H 7 ergab innerhalb einer Stunde einen Verbrauch von einem Mol Jod. Demnach muß zwischendurch die Entstehung einer Diendiolforn II angenommen werden. Es ergab sich die interessante Tatsache, daß zunächst nur 10 % der berechneten Menge Jodlösung verbraucht wurde. Gibt man einen Überschuß an Jod zu und läßt die Lösung etwa eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen, so wird genau ein Mol Jod verbraucht. Es herrscht also ein Gleichgewicht zwischen der Triketoforn I (90%) und der Diendiolforn II (10%). Nach der Titration müßte ein ungesättigtes Triketon III vorliegen. Analoge Beobachtungen machte F. Urbanek¹¹⁾ bei der Titration von Reduktinsäure.



Die potentiometrische Titration des Cyclopentantrions mit Natronlauge bestätigte das Vorliegen von 10 % Diendiolforn. Erst durch den Einfluß des alkalischen Mediums lagert sich weiteres Trion in die Enolform um und es wurde innerhalb von 2 Stunden die für die Diendiolforn II berechnete Menge Natronlauge verbraucht. Der Versuch, die Diendiolforn mittels Diensynthese zu beweisen, schlug fehl. Das Trion verharzte beim Erhitzen.

Für die Versuche zur Darstellung des Cyclopentantrions-(1,2,3) wurden größere Mengen Reduktinsäure benötigt. Deshalb wurde die Darstellungsmethode von Reduktinsäure von G. Hesse und G. Krehbiel¹²⁾ überarbeitet. Bei der Chlorierung von Cyclopentanon wurde versucht, die Reaktion in der Gasphase im Gegenstromverfahren durchzuführen. Weiter wurden verschiedene Lösungsmiteleinflüsse auf die Chlorierung untersucht. Bei den verschiedensten Methoden konnte die Ausbeute an Chlorcyclopentanon nicht über die in der Literatur angegebene Menge gesteigert werden. Die Weiterverarbeitung von Chlorcyclopentanon zum 3-Chlorcyclopentandion-(1,2) wurde genau nach G. Hesse und G. Krehbiel¹²⁾ durchgeführt. Die Verseifung zu Reduktinsäure im Autoklaven unter Schutzgas (CO_2) erbrachte eine Ausbeute

von über 80 %. Das nicht umgesetzte Chlordiketon kann durch Sublimation abgetrennt und sofort wieder verwendet werden. Die Verseifung von 3-Chlorcyclopentandion-(1,2) mit Natriumformiat in Ameisensäure führt nur zu geringen Ausbeuten an Reduktinsäure.

Durch Sublimation und Umkristallisieren aus Wasser extrem gereinigte Reduktinsäure ist sehr gut haltbar, war nach etwa 4 Monaten noch rein weiß und zeigte keine Veränderung des Schmelzpunktes.

III. Die unter II beschriebene Reaktion zwischen Reduktinsäure und p-Benzochinon tritt bereits in fester Phase ein. Dabei ist eine kräftige Blaufärbung zu beobachten. Die gleiche Farbe tritt beim Verreiben von Chinon und Hydrochinon auf, auch bei einem Überschuß von Chinon. Die Färbung ist weder licht- noch luftempfindlich. Durch unpolare Lösungsmittel wird die Farbe nicht zerstört; mit polar gebauten, wie Wasser, Alkohol und Essigester ist augenblicklich das Umschlagen der Farbe nach dunkelgrün zu beobachten.

In wässrigem Medium oder in polaren Lösungsmitteln ist die blaue Farbe nicht wahrnehmbar und es erfolgt der direkte Umschlag von gelb (Chinon) nach dunkelgrün (Chinhydron). Beim Verreiben von Reduktinsäure mit p-Benzochinon auf einem weißen Papierstreifen tritt sofort die intensiv blaue Färbung auf. Nimmt man anstelle der Reduktinsäure Triose-Redukton oder Ascorbinsäure, so beobachtet man dasselbe. Wie aus der angefügten Tabelle ersichtlich, geben alle Substanzen, die die Endiol- (α) -Carbonylgruppierung besitzen, also Reduktone sind, eine positive Reaktion mit Chinon. Andere Substanzen geben teilweise auch Farbreaktionen, wie z.B. das Phenol ein Weinrot. Es bildet sich das bereits von Wichelhaus¹³⁾ beschriebene Phenochinon. Aber die beschriebene Blaufärbung trat nur bei den Reduktonen und einigen anderen stark reduzierenden Substanzen auf. Aus der erhaltenen blau gefärbten Substanz ließ sich durch Sublimation Chinhydron isolieren. Worauf die Blaufärbung zurückzuführen ist, läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen. Es könnte sein, daß sich Radikale bilden.

Bei Anwendung verschiedener Chinone zeigte es sich, daß nur p-Benzochinon und Toluchinon oxydierend auf Reduktone einwir-

ken und die blaue Farbe geben. Andere Chinone zeigten keine Reaktion. Dies läßt sich nach H.v.Euler - B.Eistert¹⁴⁾ dadurch erklären, daß Chinone und gewisse chinoid formulierbare Farbstoffe nur dann, wenn sie ein genügend tiefes Oxydationspotential besitzen, von Reduktonen und Reduktonaten reduziert werden. Die beschriebene Reaktion eignet sich besonders zum qualitativen Nachweis von Reduktonen in fester Phase. Es handelt sich um eine spezifische Reaktion auf Reduktone, mit der noch Spuren nachgewiesen werden können. Cystein stört die Reaktion. An anorganischen Substanzen wirken starke Reduktionsmittel, wie SnCl_2 oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ störend. Die Reaktion läßt sich sehr gut zum Entwickeln von Papierchromatogrammen mit Chinon in der Dampfphase verwenden.

Zusammenstellung der Testversuche zwischen Reduktonen und Chinon:

Testsubstanz	Chinon	Farbreaktion
Trioseredukton	p-Benzochinon	blau
Reduktinsäure	p-Benzochinon	blau
Methylreduktinsäure	p-Benzochinon	blau
Ascorbinsäure	p-Benzochinon	blau
Tetraoxybenzol 1,2,3,4	p-Benzochinon	blau
Tetraoxybenzol 1,2,3,5	p-Benzochinon	blau
Pentaoxybenzol	p-Benzochinon	blau
Oxymethylreduktinsäure	p-Benzochinon	schwach blau
Reduktinsäure-Mono-	p-Benzochinon	blau
methyläther neutral		
Reduktinsäure-Mono-	p-Benzochinon	keine
methyläther sauer		
Isomethylreduktinsäure	p-Benzochinon	keine
Methylcyclopentenolon	p-Benzochinon	keine

Phenol	p-Benzochinon	weinrot
Brenzkatechin	p-Benzochinon	weinrot
Pyrogallol	p-Benzochinon	rot-violett
Thiophenol	p-Benzochinon	bronzefarben
Cystein	p-Benzochinon	blau bis schwarz
Dioxydithian	p-Benzochinon	keine
Thioglycolsäurehydrazid	p-Benzochinon	keine
Thioglycolsäure	p-Benzochinon	keine
Mandelsäure	p-Benzochinon	keine
Benzilsäure	p-Benzochinon	keine
α -Ketoglutarsäure	p-Benzochinon	keine
Glycerinaldehyd	p-Benzochinon	keine
Dioxyaceton	p-Benzochinon	keine
Acetylaceton	p-Benzochinon	keine
Acetessigester	p-Benzochinon	keine
Cyclopentantrion 1,2,4	p-Benzochinon	keine
Cyclopentantrion 1,2,4- dicarbonester	p-Benzochinon	keine
α -Naphthoin	p-Benzochinon	keine
Furoin	p-Benzochinon	keine
Pyrolain	p-Benzochinon	keine
Butyrolin	p-Benzochinon	keine
Benzoin	p-Benzochinon	keine
Monooxyaceton	p-Benzochinon	keine
Hydrochinon	p-Benzochinon	blau
Toluhydrochinon	Toluchinon	blau
Redukton	Toluchinon	blau
Redukton	Chloranil	keine

Redukton	Tymochinon	keine
Redukton	Phthiocol	keine
Redukton	Anthrachinon	keine
Redukton	α -Naphthochinon	keine

Literaturangaben:

1. Claisen, Liebigs Ann.Chem. 284, 247 (1895)
2. O.Diels und Mitarb., Chem.Ber. 39, 1328 (1906)
3. Wislicenus, Liebigs Ann.Chem. 436, 106
4. Claisen, Chem.Ber. 20, 2189 (1887); Chem.Ber. 21, 1142 (1888)
Chem.Ber. 22, 3271 (1889); Liebigs Ann.Chem. 436, 279
5. Rimini, Gazz.chim.ital. 26, II, 375;
Liebigs Ann.Chem. 436, 112
6. G.Hesse und H.Moell, Naturwissenschaften 40, 411 (1953)
7. Boothe, Wilkinson, Kushner und Williams
J.Amer.chem.Soc. 75, 1739 (1953)
8. T.Reichstein u. Oppenauer, Helv.chim.Acta 16, 988 (1953)
9. I.R.Holker, J.chem.Soc. (London) 1955, 579-580
10. H.v.Euler-B.Eistert: "Chemie und Biochemie der Reduktone
und Reduktonate", Seite 223
11. F.Urbaneck, Dissertation Erlangen 1958
12. G.Hesse, G.Krehbiel und F.Rähmisch,
Liebigs Ann.Chem. 592, 137 (1955)
13. P.Pfeiffer: "Org. Molekülverbindungen"
Ferdinand Enke-Verlag Stuttgart 1922
14. H.v.Euler-B.Eistert: "Chemie und Biochemie der Reduktone
und Reduktonate, Ferdinand Enke-Verlag Stuttgart 1957
Seite 8

Lebenslauf

Am 25. August 1928 wurde ich in Schweighofen/Pfalz als Sohn des Zollinspektors Heinrich Zech und dessen Ehefrau Katharina geb. Mohn geboren. Von 1935 bis 1938 besuchte ich die Volksschule in Gerolzhofen/Ufr. und von 1938 bis 1939 die Volksschule in Ludwigshafen/Rhein. Im gleichen Jahre trat ich in das Humanistische Gymnasium Ludwigshafen/Rhein ein und besuchte diese Anstalt bis Dezember 1943. Am 10. Januar 1944 wurde ich als Luftwaffenhelfer zum Kriegsdienst eingezogen.

Nach dem Kriege legte ich nach dreijährigem Schulbesuch am Neuen Gymnasium Bamberg im Sommer 1950 die Reifeprüfung ab. Von Wintersemester 1950/51 bis Sommersemester 1955 studierte ich an der Phil.-Theol. Hochschule Bamberg Chemie. Im Dezember 1953 unterzog ich mich mit Erfolg der Diplomchemiker-Vorprüfung und im April 1955 der Diplomchemiker-Hauptprüfung. Mein Diplom erhielt ich nach Abschluss meiner Diplomarbeit, die am Chemischen Institut der Hochschule in Bamberg durchgeführt wurde, am 23.12.1955. Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 1956 bis September 1957 am Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Hesse angefertigt.

